

DERWENT-ACC-NO: 2003-629840

DERWENT-WEEK: 200365

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Nanopattern formation for electronic component  
manufacture, involves irradiating resin layer,  
heat-annealing resin layer, and making unirradiated  
portion express micro phase-separation

PATENT-ASSIGNEE: TOSHIBA KK[TOKE]

PRIORITY-DATA: 2001JP-0084993 (March 23, 2001)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
MAIN-IPC			
JP 2002287377 A	October 3, 2002	N/A	011 G03F
007/38			

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2002287377A 2001	N/A	2001JP-0084993	March 23,

INT-CL (IPC): B82B003/00, G03F007/004 , G03F007/38

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2002287377A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The method includes a process of forming a resin layer (2) containing copolymers on a substrate (1), irradiating a specified region of the resin layer with IR rays, visible rays, UV rays or ionization radiation (3), and subjecting the resin layer after irradiation to thermal annealing treatment to develop a micro phase separation structure in the part (6) not irradiated in the resin layer.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are included for the following:

(1) Nanopattern forming material containing a block-copolymer polymer having two or more polymer chains. The polymer contains a polymer chain which loses or produces a micro phase separability selectively by irradiation; and

(2) Electronic component manufacturing method which involves forming a nano pattern, selectively removing the portion of resin layer in which micro phase-separation structure is formed, making the portion porous, obtaining an etching mask, processing the substrate using the etching mask, and transferring the nano pattern on the substrate.

USE - Manufacture of electronic components (claimed) such as electrochemical cell, solar cell, optoelectric transducer, light-emitting element, display, light modulator, induction field-effect-transistor element, capacitor and precision filter.

ADVANTAGE - The nano pattern formation method provides uniform and regular structures, economically. The position control of the pattern of existing

nano

order is carried out economically and efficiently.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the process sectional drawing of the nano pattern formation method.

Substrate 1

Resin layer 2

Irradiated portion 4

Unirradiated portion 6

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/5

TITLE-TERMS: FORMATION ELECTRONIC COMPONENT MANUFACTURE  
IRRADIATE RESIN LAYER

HEAT ANNEAL RESIN LAYER PORTION EXPRESS MICRO PHASE  
SEPARATE

DERWENT-CLASS: A89 G06 L03 P84 Q68 U11 U12 V01 X15 X16

CPI-CODES: A12-L02; G06-D04; G06-E04; G06-G18; L03-H04E2; L04-C06;

EPI-CODES: U11-C07A2; U11-C07D1; U12-A02A1; V01-B04B; X15-A02D;  
X16-A04;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58  
D76 D88 ; R00479 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26

D51

D53 D58 D63 D85 F41 F89 ; H0022 H0011 ; H0044\*R H0011 ; L9999  
L2528

L2506 ; M9999 M2073 ; L9999 L2073 ; P1741 ; P0088

Polymer Index [1.2]

018 ; ND01 ; K9803\*R K9790 ; K9836 K9790 ; K9870 K9847 K9790 ;  
N9999

N6188 N6177 ; Q9999 Q8684 Q8673 Q8606 ; Q9999 Q7512 ; Q9999  
Q8979

Q8968 ; Q9999 Q8968\*R ; Q9999 Q7330\*R ; Q9999 Q7341 Q7330 ;  
Q9999

Q7396 Q7330 ; Q9999 Q7421\*R Q7330

Polymer Index [1.3]

018 ; D60 ; A999 A157\*R

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2003-172261

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2003-501399

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-287377

(P2002-287377A)

(43)公開日 平成14年10月3日(2002.10.3)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード(参考)
G 0 3 F 7/38	5 1 1	G 0 3 F 7/38	5 1 1 2 H 0 2 5
B 8 2 B 3/00		B 8 2 B 3/00	2 H 0 9 6
G 0 3 F 7/004	5 2 1	G 0 3 F 7/004	5 2 1

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願2001-84993(P2001-84993)

(22)出願日 平成13年3月23日(2001.3.23)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72)発明者 斎藤 聡

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 浅川 鋼児

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(74)代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

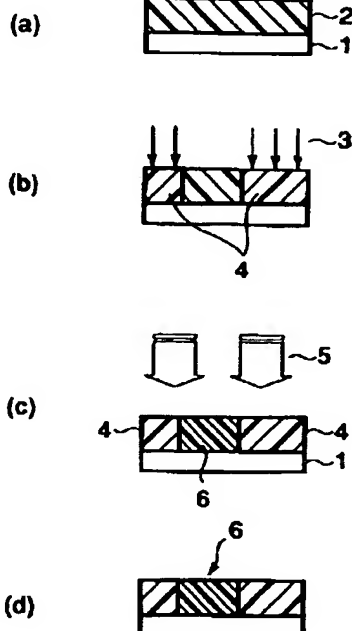
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ナノパターン形成方法、ナノパターン形成材料および電子部品の製造方法

(57)【要約】

【課題】 均一な構造を有するとともに規則性のあるナノオーダーのパターンを、安価にかつ高度に位置制御して形成可能なパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 基板(1)上に、共重合ポリマーを含む樹脂層(2)を形成する工程と、前記樹脂層の所定の領域に赤外線、可視光線、紫外線または電離放射線(3)を照射する工程と、前記照射後の樹脂層に熱アニール処理を施して、前記樹脂層の未照射部(6)にマイクロ相分離構造を発現させる工程とを具備することを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、共重合ポリマーを含む樹脂層を形成する工程と、

前記樹脂層の所定の領域に赤外線、可視光線、紫外線または電離放射線を照射する工程と、

前記照射後の樹脂層に熱アニール処理を施して、前記樹脂層の照射部または未照射部にマイクロ相分離構造を発現させる工程とを具備することを特徴とするナノパターン形成方法。

【請求項2】 前記熱アニール処理により、前記樹脂層の未照射部に前記マイクロ相分離構造を発現させることを特徴とする請求項1に記載のナノパターン形成方法。

【請求項3】 前記熱アニール処理により、前記樹脂層の照射部に前記マイクロ相分離構造を発現させることを特徴とする請求項1に記載のナノパターン形成方法。

【請求項4】 前記共重合ポリマーは、照射により切断または架橋するポリマー鎖を含み、前記樹脂層の照射部において、前記共重合ポリマーの前記ポリマー鎖の一部または全てを切断または架橋させることにより、前記樹脂層の未照射部に前記マイクロ相分離構造を発現させることを特徴とする請求項2に記載のナノパターン形成方法。

【請求項5】 前記共重合ポリマーは、酸触媒的作用により架橋または脱離する置換基を側鎖に有するポリマー鎖を含み、前記樹脂層の照射部において、前記ポリマー鎖の前記置換基の一部または全てを、酸触媒的作用により架橋または脱離させることによって、前記樹脂層の未照射部に前記マイクロ相分離構造を発現させることを特徴とする請求項2に記載のナノパターン形成方法。

【請求項6】 前記共重合ポリマーは、酸触媒的作用により脱離する置換基を側鎖に有するポリマー鎖を含み、前記樹脂層の照射部において、前記ポリマー鎖の前記置換基の一部または全てを酸触媒的作用により脱離させることによって、前記樹脂層の照射部に前記マイクロ相分離構造を発現させることを特徴とする請求項3に記載のナノパターン形成方法。

【請求項7】 2種以上の異なるポリマー鎖を有するブロック共重合体ポリマーを含有し、前記ブロック共重合体ポリマーは、赤外線、可視光線、紫外線または電離放射線の照射によってマイクロ相分離能を選択的に消失または発生するポリマー鎖を含むことを特徴とするナノパターン形成材料。

【請求項8】 赤外線、可視光線、紫外線または電離放射線の照射により酸を発生する化合物をさらに含有することを特徴とする請求項7に記載のナノパターン形成材料。

【請求項9】 酸触媒的作用によりOH基同士を架橋させる化合物をさらに含有することを特徴とする請求項8に記載のナノパターン形成材料。

【請求項10】 前記ブロック共重合体ポリマーは、酸

触媒的作用により脱離する極性基を側鎖に有するポリマー鎖を含むことを特徴とする請求項8に記載のナノパターン形成材料。

【請求項11】 基板上に、共重合ポリマーを含有する樹脂層を形成する工程と、

前記樹脂層の所定の領域に赤外線、可視光線、紫外線または電離放射線を照射する工程と、

前記照射後の樹脂層に熱アニール処理を施して、前記樹脂層の照射部または未照射部にナノパターンのマイクロ相分離構造を発現させる工程と、

前記マイクロ相分離構造が形成された樹脂層の照射部または未照射部を選択的に除去して多孔質化し、エッチングマスクを得る工程、

前記エッチングマスクを用いて前記基板を加工することにより、前記ナノパターンを前記基板に転写する工程とを具備することを特徴とする電子部品の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ナノパターン形成方法、ナノパターン形成材料、および電子部品の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子部品の性能の高度化により、微細なパターンや構造の必要性はますます高まっている。LSIや液晶ディスプレイなどの電子部品においては、微細加工技術が要求され、電池やキャパシタなど、小さい体積で大きな表面積が必要とされるデバイスも多い。また将来的には、高密度立体実装の技術も必要とされる。こうした加工は、現在リソグラフィー技術を用いて行なわれているが、微細加工が多くなるにしたがって、装置の高性能化、作製時間の長時間化など製造コストが増加する。

【0003】一方で、ナノメーターオーダーのパターニングが要求されるが、リソグラフィーのような精密さを必要としない分野もある。しかしながら、これまでは簡便なパターニング方法が存在しなかったため、このような分野でも電子線や深紫外線を用いたリソグラフィーによって微細なパターンを形成せざるを得なかった。上述したように、リソグラフィー技術では加工寸法が小さくなるほど操作が煩雑になるため、膨大な投資が必要になるという問題を避けられない。

【0004】このような背景から、リソグラフィー技術に代わる簡便なパターン形成方法として、ブロックコポリマーやグラフトコポリマーから自己発展的に形成されるマイクロ相分離構造を利用する方法が報告されている。

【0005】例えば、P. Manskyらは、App l. Phys. Lett. vol. 68, No. 18, p. 2586~2588において、次のようなパターン形成方法を報告している。この方法においては、まず、ポリスチレンとポリイソブレンとのブロックコポリマー

からなる海島型のマイクロ相分離膜を基板上に形成する。次いで、ポリイソブレンをオゾン酸化によって分解して除去することにより、多孔質膜を形成する。こうして得られた多孔質膜をマスクとして用いて基板をエッチングすることによって、マイクロ相分離構造の転写されたパターンを基板に形成する。また、M. Parkらは、Science, vol. 276, p. 1401~1406において、ポリスチレンとポリイソブレンとのブロックコポリマーを用いたパターン形成方法を報告している。この方法においては、まず、前述のブロックコポリマーからなる海島型のマイクロ相分離膜を、基板上に形成する。次いで、気相反応によりポリイソブレン相に酸化オスミウムを導入して、エッチング耐性を向上させる。その後、酸化オスミウムが選択的にドーパされたポリイソブレン相をマスクとして用いて、エッチングを行なうことにより基板上にパターンが形成される。

【0006】こうしたブロックコポリマーのマイクロ相分離構造を用いた方法は、リソグラフィー技術と比較して簡便で低コストである。

【0007】しかしながら、ブロックコポリマーのマイクロ相分離構造を用いた方法では、均一形状のパターンが発現するものの、その位置を制御することができないという欠点があった。すなわち、リソグラフィー技術で可能なパターン発生位置の制御（位置決め、位置合わせ、整列等）が、マイクロ相分離を用いた方法では不可能である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、均一な構造を有するとともに規則性のあるナノオーダーのパターンを、安価にかつ高度に位置制御して形成可能なパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0009】また本発明は、均一な構造を有し規則性のあるナノオーダーのパターンの形成に好適に用いられるパターン形成材料を提供することを目的とする。

【0010】さらに本発明は、均一な構造を有するとともに規則性のあるナノオーダーのパターンを、安価にかつ高度に位置制御して形成可能な電子部品の製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、基板上に、共重合ポリマーを含む樹脂層を形成する工程と、前記樹脂層の所定の領域に赤外線、可視光線、紫外線または電離放射線を照射する工程と、前記照射後の樹脂層に熱アニール処理を施して、前記樹脂層の照射部または未照射部にマイクロ相分離構造を発現させる工程とを具備することを特徴とするナノパターン形成方法を提供する。

【0012】また本発明は、2種以上の異なるポリマー鎖を有するブロック共重合体ポリマーを含有し、前記ブロック共重合体ポリマーは、赤外線、可視光線、紫外線

または電離放射線の照射によってマイクロ相分離能を選択的に消失または発生するポリマー鎖を含むことを特徴とするナノパターン形成材料を提供する。

【0013】さらに本発明は、基板上に、共重合ポリマーを含有する樹脂層を形成する工程と、前記樹脂層の所定の領域に赤外線、可視光線、紫外線または電離放射線を照射する工程と、前記照射後の樹脂層に熱アニール処理を施して、前記樹脂層の照射部または未照射部にナノパターンのマイクロ相分離構造を発現させる工程と、前記マイクロ相分離構造が形成された樹脂層の照射部または未照射部を選択的に除去して多孔質化し、エッチングマスクを得る工程、前記エッチングマスクを用いて前記基板を加工することにより、前記ナノパターンを前記基板に転写する工程とを具備することを特徴とする電子部品の製造方法を提供する。

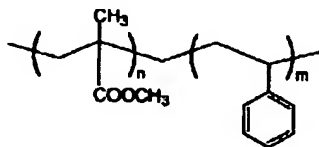
【0014】以下、本発明を詳細に説明する。

【0015】本発明においては、共重合ポリマーを含む樹脂層の所定の領域に、赤外線、可視光線、紫外線または電離放射線を照射し、引き続いて熱アニールを行なうことによりマイクロ相分離を発現させて、ナノ構造を有するパターンを形成する。

【0016】例えば、ポリマーを構成しているポリマー鎖の一部の主鎖を、赤外線、可視光線、紫外線または電離放射線の照射により、選択的に切断して分子量を低下させた後、熱アニールを行なうことによって未照射部に選択的にマイクロ相分離構造を発現させることができる。この場合に適用可能な材料の一つとしては、例えば、下記化学式で表わされるポリメチルアクリレート（PMA）とポリスチレン（PS）とのブロック共重合体ポリマーが挙げられる。

【0017】

【化1】



【0018】図1を参照して、こうした共重合体ポリマーを用いた本発明のナノパターン形成方法を説明する。

【0019】まず、図1(a)に示すように、基板1上にポリメチルアクリレート（PMA）とポリスチレン（PS）とのブロック共重合体ポリマーを含有する樹脂層2を形成する。

【0020】次いで、図1(b)に示すように、樹脂層2の所定の領域に電子線3を照射する。樹脂層の照射部4においては、電子線の作用によりPMAの主鎖が切断されて、照射部4のPMA部分が選択的に低分子量化する。

【0021】その後、図1(c)に示すように、熱を加

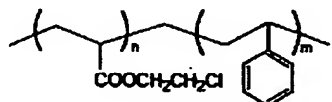
えてアニールを行なうと、照射部4ではPMMAが分解しているためマイクロ相分離は起こらない。一方の未照射部6においては、PMMAは分解されずに存在しているので、PMMAとPSとの共重合ポリマーはアニール処理によって相分離を起こす。

【0022】こうして、図1(d)に示すように、樹脂層の未照射部6に選択的に相分離構造を作製することができる。

【0023】また、ポリマーを構成しているポリマー鎖の一部を、赤外線、可視光線、紫外線または電離放射線の照射により架橋させて高分子量化した後、熱アニールを行なうことによって、未照射部に選択的にマイクロ相分離構造を発現することも可能である。この場合には、例えば下記化学式で表わされるポリアクリル酸クロロエチルエステル(PCEA)とポリスチレン(PS)とのブロック共重合ポリマーを用いることができる。

【0024】

【化2】



【0025】図2を参照して、こうしたブロック共重合体ポリマーを用いた本発明のナノパターン形成方法を説明する。

【0026】まず、図2(a)に示すように、基板11上に、PCEAとPSとのブロック共重合ポリマーを含む樹脂層12を形成する。

【0027】次いで、図2(b)に示すように、樹脂層12の所定の領域に、電子線13を照射することにより、樹脂層12の照射部14においては、電子線的作用によりPCEAが選択的に架橋反応を起こす。

【0028】その後、図2(c)に示すようにアニール処理を行なうと、照射部14では、PCEAが架橋しているために相分離が起こらない。これに対して、未照射部16においては、PCEAとPSとの間でマイクロ相分離が生じる。

【0029】その結果、図2(d)に示すように、樹脂層の未照射部16に選択的にマイクロ相分離構造を作製することができる。

【0030】また、ブロック共重合体ポリマーに酸発生剤を添加してなる材料を用いることによって、酸触媒反応を利用することができる。この場合には、例えば、ポリヒドロキシスチレン(PHS)のOH基をターシャリブチル基で保護したポリマー(PHS-t-B)とPHSとのブロック共重合体ポリマーが用いられる。このブロック共重合体ポリマーに酸発生剤としてのトリフェニルスルホニウムトリフレートを1%配合して、パターン形成材料を調製する。

【0031】図3を参照して、こうした材料を用いた本

発明のナノパターン形成方法を説明する。

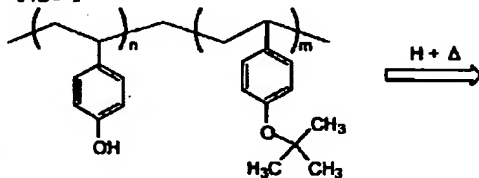
【0032】まず、図3(a)に示すように、基板21上に、前述のブロック共重合体ポリマーと酸発生剤とを含有する樹脂膜22を形成する。

【0033】次いで、図3(b)に示すように電子線23を照射すると、照射部24においては、酸発生剤から酸が発生する。

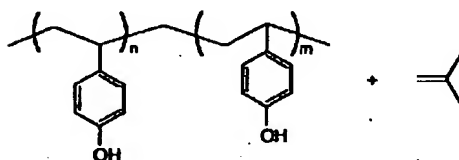
【0034】その後、図3(c)に示すように140℃で5分加熱すると、樹脂層の照射部24においては酸触媒的作用により、PHSのOH基を保護しているターシャリブチル基が脱離する。すなわち、照射部24のポリマーは、下記反応式で表わされるようにPHS単一の組成となる。

【0035】

【化3】



20



30

【0036】さらに、図3(d)に示すようにアニール処理を施すことによって、未照射部26のみで、選択的にマイクロ相分離が生じる。照射部24では、すでに説明したようにPHS単一であるためマイクロ相分離は起こらない。

【0037】こうして、図3(e)に示すように、未照射部26にのみ選択的に相分離構造を作製することができる。

【0038】あるいは、ポリメタクリル酸ターシャリブチルエステル(P-tBMA)とポリメタクリル酸プロピルエステル(PPMA)とのブロック共重合体ポリマーを用いることもできる。こうしたブロック共重合体ポリマーに、酸発生剤としてのトリフェニルスルホニウムトリフレートを1%配合してパターン形成材料を調製する。

【0039】図4を参照して、こうした材料を用いた本発明のナノパターン形成方法を説明する。

【0040】まず、図4(a)に示すように、基板31上に前述のブロック共重合体と酸発生剤とを含有する樹脂膜32を形成する。

【0041】次いで、図4(b)に示すように、電子線33を照射すると、照射部34では酸が発生する。

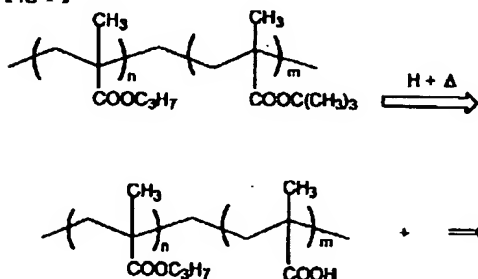
【0042】さらに、図4(c)に示すように、120

50

℃で3分間加熱すると、照射部34においては酸触媒の作用により、ポリメチルメタクリレートのターシャリブチル基が脱離する。すなわち、照射部34のポリマーは、下記反応式で表わされるように、極性の異なるポリメタクリル酸(PMA)とPPMAとの組成となる。

【0043】

【化4】



【0044】その後、図4(d)に示されるようにアニール処理を施すと、2つのポリマー鎖の極性が異なることに起因して照射部34のみで、選択的にマイクロ相分離が生じる。未照射部35では、PtBMAとPPMAとの共重合体は相分離を起こさない。

【0045】こうして、図4(e)に示すように、照射部34のみに選択的に相分離構造を発現できる。

【0046】またさらに、上述したようなブロック共重合体ポリマーとの酸発生剤との組み合わせに、OH基同士を架橋する架橋剤を加えたパターン形成材料を用いることによって、相分離発生領域をコントロールすることができる。この場合には、例えば、PHSとPSとの共重合体ポリマーに酸発生剤を1%添加し、さらに架橋剤としてのヘキサトリメトキシメラミン(HtMM)を5%添加してパターン形成材料を調製する。

【0047】図5を参照して、こうした材料を用いた本発明のナノパターン形成方法を説明する。

【0048】まず、図5(a)に示すように、基板41上に、前述のブロック共重合体ポリマーとの酸発生剤と架橋剤とを含有する樹脂層42を形成する。

【0049】次いで、図5(b)に示すように、電子線43を照射することによって、照射部44に酸が発生する。

【0050】その後、図5(c)に示すように120℃で加熱すると、照射部44に発生した酸が触媒として作用して、PHSと架橋剤としてのHtMMとの間で化学反応が生じる。その結果、橋かけになることになり、照射部44のPHSが選択的に高分子量化する。

【0051】その後、図5(d)に示すようにアニール処理を施すことによって、未照射部46には、PHSとPSとの間でマイクロ相分離が発生する。一方の照射部44においては、すでに説明したように橋かけによる反応が起こっているため相分離が起こらない。

【0052】こうして、図5(e)に示すように、樹脂

層の未照射部46に選択的に相分離構造を発生させることができる。

【0053】本発明において用いられるポリマーは、ブロック共重合体ポリマーであり、代表的には、 $-(AA \cdots AA)-(BB \cdots BB)-$ という構造を有するA-B型ジブロックコポリマーである。3種以上のポリマー鎖が結合したブロック共重合体を用いてもよく、トリブロック共重合体ポリマーの場合には、A-B-A型、B-A-B型、またはA-B-C型のいずれでもよい。さらに、1種または複数種のポリマー鎖が中心から放射状に延びたスター型のブロック共重合体ポリマーを用いることもできる。また、各成分に他構造を有するポリマーが結合したグラフト共重合体ポリマーになっていてもよい。

【0054】さらに、ブロック共重合体ポリマーは、赤外線、可視光線、紫外線または電離放射線の照射によってマイクロ相分離能を選択的に消失または発生するポリマー鎖を含むことが必要である。

【0055】こうしたポリマー鎖としては、例えば、電離放射線等の照射により架橋して高分子量化するポリマー、または電離放射線等の照射により主鎖が切断されて低分子量化するポリマーが挙げられる。具体的には、例えば電離放射線で架橋するポリマーとしては、ポリ(バクロロステレン)、ポリアクリル酸クロロエチルエステル、およびポリアクリル酸ジクロロプロピルエステルなどが挙げられる。また、電離放射線で主鎖切断が発生するポリマーとしては、例えばPMMA、PMEA、およびポリアルファクロロステレンなどが挙げられる。

【0056】すでに図1を参照して説明したように、電離放射線等を照射することによって照射部のポリマー鎖が切断されて低分子量化することにより、マイクロ相分離能が選択的に消失する。また、図2を参照して説明したように、電離放射線等を照射することによって、照射部のポリマー鎖が架橋により高分子量化した場合も、マイクロ相分離能は選択的に消失する。いずれの場合も、引き続いて熱アニールを施すことによって、未照射部に選択的にマイクロ相分離構造を発現させることができる。

【0057】本発明においては、ポリマーの側鎖の官能基を一部または全部修飾することによって、照射によりマイクロ相分離能が選択的に消失または発生するポリマー鎖を得ることもできる。その際、(1)ポリマー鎖に備って保護基を導入すること、(2)予め保護基を100%導入したポリマー鎖とポリマー鎖を導入していないポリマー鎖とを共重合させる方法が挙げられる。例えば、ポリマー側鎖に結合しているOH基を、酸触媒により脱離する官能基で保護して、こうしたポリマーを得ることができる。官能基としては、1-エトキシエチル基、1-プロポキシエチル基、1-n-ブトキシエチル基、テトラヒドロピラニル基などのアセタール基、ターシャリブトキシカルボニル基、ターシャリブトキシカルボニル

メチル基、およびターシャリブチルエーテルなどが挙げられる。

【0058】官能基の導入率は、発現される相分離形態をコントロールする。例えば、海島構造の場合、10%～35%程度の導入率で官能基が導入されていれば、本発明の目的を達成することができる。

【0059】ポリマー鎖を修飾した官能基は酸触媒の作用により脱離するので、上述したようなポリマー鎖を含むブロック共重合体ポリマーは、系内に酸を発生させるための酸発生剤を配合して組成物として用いられる。酸発生剤は、赤外線、可視光線、紫外線または電離放射線の照射により酸を発生する化合物であり、オニウム塩、スルホニル化合物、スルホン酸エステル、および有機ハロゲン化合物等が用いられる。

【0060】オニウム塩としては、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $p\text{-CH}_3\text{PhSO}_3^-$ 等を対アニオンとするジアゾニウム塩、スルホニウム塩、およびヨードニウム塩等の塩などが挙げられる。特に好ましいのは、トリアルシルスルホニウム塩、ジアリルヨードニウム塩である。このようなオニウム塩は、化学放射線の照射に対して感度が良好な酸発生剤である。具体的には、ジフェニルヨードニウム、4,4'-ジブチルフェニルヨードニウム、トリフェニルスルホニウム等のトリフルオロ酢酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩、およびトルエンスルホン酸塩化合物が挙げられる。具体的には、ジフェニルヨードニウム、4,4'-ジブチルフェニルヨードニウム、トリフェニルスルホニウム等のトリフルオロ酢酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩、およびトルエンスルホン酸塩化合物が挙げられる。より具体的な例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジ(パラターシャリブチル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、およびトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネートなどが挙げられる。

【0061】スルホニル化合物は、化学放射線の照射によってスルホン酸を発生する化合物であり、かかる化合物としては、米国特許第5,348,838号に記載されたものが挙げられる。具体的には、フェニルスルホニルアセトニトリル、ビスフェニルスルホニルメタン、およびトリフェニルスルホニルメタンなどが挙げられる。

【0062】スルホン酸エステル化合物の例としては、ニトロベンジルパラトルエンスルホン酸などが挙げられる。

【0063】有機ハロゲン化合物は、化学放射線の照射によりハロゲン化水素酸を形成する化合物であり、かかる化合物としては、例えば米国特許第3,515,552号、米国特許第3,536,489号に開示されたものが挙げられる。具体的には、2,4,6-トリクロロメチルトリアジンなどが挙げられる。

【0064】酸発生剤を添加する場合には、その配合量は、固形分全重量に対して0.01～20重量%とする

ことが好ましく、0.2～10重量%の範囲とすることがより好ましい。

【0065】こうした成分を含有するパターン形成材料を用いる場合には、すでに図3および図4を参照して説明したように、電離放射線等を照射することによって、照射部に酸が発生し、この酸の作用により保護基が脱離する。保護基が脱離して照射部のポリマーの組成が単一になると、マイクロ相分離は照射部で選択的に消失する。一方、保護基が脱離してポリマー鎖間の極性の差が大きくなると、照射部においてマイクロ相分離が選択的に発生する。引き続いて熱アニールを施すことによって、所定の領域にマイクロ相分離構造を選択的に発現させることができる。

【0066】またさらに、酸発生剤と架橋剤との作用によって架橋するポリマーを、照射によりマイクロ相分離が選択的に消失するポリマー鎖として用いることもできる。すでに図5を参照して説明したように、電離放射線等を照射することによって、照射部に酸が発生し、この酸と架橋剤との作用により照射部のポリマー鎖が架橋する。その結果、マイクロ相分離は照射部において選択的に消失する。引き続いて熱アニールを施すことにより、未照射部に選択的にマイクロ相分離構造を発現させることができる。

【0067】この場合、添加される架橋剤としては、ヘキサトリメトキシメラミンなどのメラミン系化合物やトリヒドロキシイソプロピルベンゼン、およびビス(1ヒドロキシ,2,6ヒドロキシメチル)メタンなどが挙げられる。

【0068】架橋剤の配合量は、固形分全重量に対して0.01～20重量%とすることが好ましく、0.1～15重量%とすることがより好ましい。

【0069】本発明に用いられるブロック共重合体ポリマーは、種々の重合方法により合成することができるが、最も好ましい方法はリビング重合法である。リビングアニオン重合法またはリビングカチオン重合法では、まず、1種のモノマーをアニオンまたはカチオンを生成する重合開始剤により重合させる。次いで、他のモノマーを逐次的に添加することによって、ブロック共重合体ポリマーを合成することができる。

【0070】得られるポリマーの分子量は、重量平均分子量(Mw)で1000～1,000,000程度であることが望ましいが、これに限定されるものではない。重量平均分子量が過剰に大きい場合には、溶剤への溶解性が低下して塗布特性が低下するので、200,000以下とすることがより好ましい。

【0071】すでに説明したように、本発明に用いられる共重合ポリマーは、特定のポリマー鎖を有していることが必要である。こうしたポリマー鎖は、共重合ポリマー中に体積分率で5%～95%程度含有されることが好ましい。5%未満の場合には、2つの共重合ポリマーが

1つのポリマーのように振る舞い、有効な島構造が発現できない。一方、95%を越えと一方のポリマー分率が5%以下になるため、マイクロ相分離構造を発現することができない。

【0072】共重合ポリマーとして含有され得る他のポリマーの組み合わせとしては、例えば、ポリ $\alpha$ クロロステレンとPMMA、ポリ $\alpha$ クロロステレンとポリブタジエン、およびポリ $\alpha$ クロロステレンとPMAなどが挙げられる。これらは、照射量に違いはあるが、電離放射線を照射することによって、片方または双方のポリマーが

10 分解/架橋する。  
【0073】こうした共重合体ポリマーを用いて本発明により、海島構造、ドット構造、シリンダー構造、バイコンテナ構造あるいはラメラ構造など、種々の構造のマイクロ相分離を形成することができる。共重合体ポリマーの組成を変えることによって、その後の用途に望ましい構造を得ることができる。例えば、50:50の組成比のときにはラメラ構造が出現する。また、組成比の調整に、若干のホモポリマーを添加することもあるが、この量は10%以下にすることが望ましい。

【0074】上述したような共重合ポリマーは、必要に応じて酸発生剤あるいは架橋剤を加え、溶剤に溶解して溶液として用いられる。溶剤は特に限定されず、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、およびセロソルブ系溶剤等が挙げられる。

【0075】得られたポリマー溶液を、Siウェハー等の所定の基板に塗布して樹脂層を形成する。Si、SiN、GaAs、CrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、石英、アルカリガラス、CuやAlなどの金属、ポリイミドなどの熱硬化性樹脂、PTFE等を基板として用いることもできる。

【0076】樹脂層の膜厚は、電離放射線の散乱を考慮して任意に設定することができる。具体的には、加速電圧が100keVの場合には2000nm以下、50keVの場合には1000nm以下、10keVの場合には400nm以下、5keVの場合には150nm以下、1keVの場合には50nm以下とすることができる。また、相分離後にエッチングマスクとして用いて基板に相分離パターンを転写する場合には、樹脂層の膜厚は、形成するマイクロ相分離構造のドメインの大きさと同程度か、やや厚く設定することが望ましい。なお、ドメインとは、海島構造の場合には島の直径、シリンダー構造の場合にはシリンダーの直径である。具体的には、樹脂層の厚みはドメインの大きさの0.5~2.5倍、さらには0.8~1.5倍とすることが好ましい。

【0077】形成された樹脂層の所定の領域に、赤外線、可視光線、紫外線または電離放射線を照射するに当たっては、その照射量やピッチは、適宜選択することができる。例えば、PS-PMMAの主鎖切断型の場合、数百 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 程度の照射量が好ましい。

【0078】照射後の樹脂層には、マイクロ相分離を誘引

するためにアニール処理が施される。その温度は、共重合体ポリマーのガラス転移温度より高い温度で行なうことが望ましい。あるいは、共重合体ポリマーを溶解し、ホットプレス法、射出成形法、トランスファーアニール法などの方法によって、所望の形状に成形した後、アニールしてマイクロ相分離構造を形成することもできる。

【0079】こうして形成されたマイクロ相分離構造中の島相やシリンダー相を選択的に除去して薄膜を多孔質化し、残りの相からなる多孔質化した薄膜をエッチングマスクとして用いて基板をエッチングすることもできる。

【0080】これによって、除去された相の真下にある基板の領域が選択的にエッチングされる。例えば海島構造の場合には、島相とほぼ同程度の大きさの穴が多数配置されたディンプル状の構造が基板に形成される。また、シリンダー構造であれば、シリンダー相の太さと同程度の幅の溝が並んだストライプ状の構造が基板に形成される。なお、海島構造において、島相の代わりに海相を選択的に除去して、島相と同程度の直径を有する多数の突起が並んだ構造を基板に形成することもできる。

20 【0081】このようにマイクロ相分離構造を得た後、これを多孔質化して基板などに転写するためのエッチングマスクとして用いる場合には、共重合体ポリマーの間にエッチング選択比が少なくとも1.1以上あることが望ましい。こうしたポリマー鎖の組み合わせとしては、例えば、PSとPMMAとの組み合わせ、および各種保護基付きのポリヒドロキシル系ポリマーとアクリル系ポリマーとの組み合わせ等が挙げられる。

30 【0082】本発明において用いられるブロック共重合体ポリマーは、ランダム共重合体ポリマーと異なって、Aポリマー鎖が凝集したA相とBポリマー鎖が凝集したB相とが空間的に分離した構造（マイクロ相分離構造）を形成することができる。一般のポリマーブレンドを用いて得られる相分離（マクロ相分離）においては、2種のポリマー鎖が完全に分離できるため最終的に完全に2相に分かれる。また、マクロ相分離では、揺らぎの発生のスケールが1 $\mu\text{m}$ 程度のため、単位セルの大きさは1 $\mu\text{m}$ 以上である。

40 【0083】これに対して、本発明のようにブロックコポリマーを用いて形成されるマイクロ相分離構造においては、単位セルは、分子鎖の大きさより大きくならず、その大きさは数nm~数十nmのオーダーである。また、マイクロ相分離構造は、微細な単位セルが非常に規則的に配列された形態を示すため、ナノオーダーの構造を容易に得ることができる。

【0084】本発明は、リソグラフィ技術を用いることによって、位置制御可能な規則性のあるナノメーターオーダーのパターンを自己組織的にかつ安価に形成することを可能にした。さらに、本発明により形成されたナノメーターオーダーのパターンをマスクとして用いて、規則性の高いナノパターンを基板に形成することができ

る。また、本発明からバルクでナノメートルオーダーの構造を自己組織的に形成させることも可能である。この場合には、そのまま規則性の高いナノ構造体として用いることができる。あるいは、これを鋳型として用いて、規則性の高い他のナノ構造体を形成することもできる。

【0085】

【発明の実施の形態】以下、具体例を示して本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの具体例に限定されることは意図されない。

【0086】（実施例1）リビングアニオン重合法によりポリスチレン（PS）-ポリメタクリル酸メチル（PMMA）とのブロック共重合ポリマー（1）を合成した。得られたブロック共重合ポリマー（1）の重量平均分子量は、PS成分が約10,000、PMMAが約30,000であり、分散度は1.05であった。

【0087】ブロック共重合ポリマー（1）を構成するポリマー鎖のうち、一方のPMMAは電離放射線の照射により主鎖が切断するポリマーである。

【0088】このブロック共重合ポリマー（1）を、3メトキシプロピオン酸メチル（MMP）に溶解してポリマー溶液を調製し、得られたポリマー溶液をSiウェハーにキャストした。次いで、110℃で90秒間加熱して溶剤を除去し、樹脂層を成膜した。

【0089】形成された樹脂層に対し、EB簡易露光装置（JEOL製SEM）を用いて、計算上200 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の照射量で100nmピッチにライン状照射した。照射後の樹脂層は、140℃でアニールを行なった。

【0090】アニール後の樹脂層においては、未照射部のみにマイクロ相分離が発現したことがAFM測定により確認された。

【0091】さらに、この試料に対して、CF<sub>4</sub>、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でリアクティブイオンエッチング（RIE）を行なった。このエッチング条件では、PMMAが選択的にエッチングされ、残存したのみであり、PSのパターンをマスクとして露出した下地もエッチングされていた。

【0092】その後、この試料に対して、O<sub>2</sub>、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でアッシングを行なって、有機物（PSからなるマスク）を除去した。

【0093】この結果、Siウェハー上には直径25nmの穴（深さ20nm）が50nmごとに等間隔に連続するパターンが形成されていた。

【0094】（実施例2）実施例1と同様の手法により、ポリスチレン（PS）とポリアクリル酸ジクロロプロピルエステル（PACP）との共重合ポリマーを合成した。得られた共重合ポリマーの重量平均分子量は、PSが約10,000、PACPが約32,000であり、分散度は1.04であった。

【0095】ここで合成された共重合ポリマーを構成するポリマー鎖のうち、一方のPACPは電離放射線の照射により架橋反応を起こして高分子量化するポリマーである。

【0096】この共重合ポリマーをMMPに溶解してポリマー溶液を調製し、得られたポリマー溶液をSiウェハー上に塗布した。次いで、110℃で加熱して溶媒を除去し、樹脂層を成膜した。

【0097】形成された樹脂層に対し、実施例1と同様にJEOL製SEMを用いて、80 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ （計算値）で100nmピッチにライン状に照射した。照射後、140℃でアニールしたところ、樹脂層の未照射部にのみマイクロ相分離が発現した。

【0098】さらに、実施例1と同様にドライエッチングを行ない、その後、アッシング処理によりポリマーを除去した。その結果、Si基板には、50nmごとに深さ20nm幅20nmの溝が2本並ぶ規則的なパターンが形成されていた。

【0099】（実施例3）実施例1と同様の手法により、ポリヒドロキシスチレンのOH基をメチル化したもの（PHSM）とターシャリブチル化したもの（PHStB）とのブロック共重合ポリマーを合成した。得られた共重合ポリマーの重量平均分子量は、PHSMが5,000、PHStBが2,000であり、分散度は1.04であった。

【0100】ここで合成された共重合ポリマーを構成するポリマー鎖のうち、PHStBには、酸触媒の作用により脱離する置換基としてターシャリブチル基が導入されている。

【0101】このポリマーに、光酸発生剤としての1%のトリフェニルスルホニウムトリフレートを加え、MMPに溶解してポリマー溶液を調製した。得られたポリマー溶液をSiウェハーに塗布し、110℃でベークして樹脂層を成膜した。

【0102】形成された樹脂層に対し、実施例1と同様にJEOL製SEMを用いて20 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の照射量（計算値）で160nmピッチにライン状に照射した。照射後、120℃で15分間ベークしたところ、照射部の色が変わり、膜厚が減少している様子が観察された。

【0103】続いて、170℃でアニールしたところ照射部のみに80nmごとに、ドット状の相分離構造が発現していることがAFM測定によって確認された。

【0104】（実施例4）実施例1と同様の手法により、PHSとPHStBとのブロック共重合ポリマーを合成した。得られた共重合ポリマーの重合平均分子量は、PHSが12,000、PHStBが4,000であり、分散度は1.05であった。

【0105】ここで合成された共重合ポリマーを構成するポリマー鎖のうち、PHStBには、酸触媒の作用により脱離する置換基としてターシャリブチル基が導入さ

れている。

【0106】このポリマーに、光酸発生剤としての1%のトリフェニルスルホニウムトリフレートを加え、MMPに溶解してポリマー溶液を調製した。得られたポリマー溶液をSiウェハーに塗布し、110℃でベークして樹脂層を成膜した。

【0107】形成された樹脂層に対し、実施例1と同様にJEOL製SEMを用いて20 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>の照射量(計算値)で80nmピッチにライン状に照射した。照射後、120℃で15分間ベークした。さらに、170℃でアニールしたところ、未照射部のみに40nmごとにドット状の相分離構造が出現していることがAFMによって観察された。

【0108】(実施例5)実施例1と同様の手法により、ターシャリブチル化ポリヒドロキシスチレン(PHS<sub>t</sub>B)とポリメタクリル酸(PMA)との共重合ポリマーを合成した。得られた共重合ポリマーの重量平均分子量は、PHS<sub>t</sub>Bが10,000、PMAが40,000であり、分散度は1.06であった。

【0109】ここで合成された共重合ポリマーを構成するポリマー鎖のうち、PHS<sub>t</sub>Bには、酸触媒的作用により脱離する置換基としてターシャリブチル基が等入されている。

【0110】このポリマーに、光酸発生剤としての1%のトリフェニルスルホニウムトリフレートを加え、MMPに溶解してポリマー溶液を調製した。得られたポリマー溶液をSiウェハーに塗布し、110℃でベークして樹脂層を成膜した。

【0111】形成された樹脂層に対し、実施例1と同様にJEOL製SEMを用いて20 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>の照射量(計算値)で80nmピッチにライン状に照射した。照射後、120℃で15分間ベークした。さらに、150℃でアニールした結果、未照射部のみに40nmごとにドット状の相分離構造が出現していることがAFMによって観察された。

【0112】次いで、約0.5%のアルカリ水溶液で洗浄したところ、照射部のみがアルカリ現像液に溶解した。残存した未照射部をマスクとして用いて、実施例1と同様にドライエッチングを行ない、その後、アッシング処理によりポリマーを除去した。

【0113】その結果、照射部の真下にあるSi基板の領域は一樣にエッチングされ、未照射部の真下にあるSi基板の領域には、40nmごとに高さ20nm直径20nmのピラーが2本並ぶ規則的なパターンが発生した。

【0114】(実施例6)実施例1と同様の手法により、PHSとポリメタクリル酸メチル(PMA)との共重合ポリマーを合成した。得られた共重合ポリマーの重量平均分子量は、PHSが10,000、PMAが30,000であり、分散度は1.04であった。

【0115】ここで合成された共重合ポリマーを構成するポリマー鎖のうち、PHSは、酸触媒と架橋剤との作用により架橋する。

【0116】このポリマーに、光酸発生剤としての3%のトリフェニルスルホニウムトリフレートを加え、さらに、架橋剤としてのヘキサトリメトキシメラミン5%を加えて、MMPに溶解させてポリマー溶液を調製した。得られたポリマー溶液をSiウェハーに塗布し、110℃でベークして樹脂層を成膜した。

【0117】形成された樹脂層に対し、実施例1と同様にJEOL製SEMを用いて20 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>の照射量(計算値)で100nmピッチにライン状に照射した。照射後、120℃で15分間ベークした。さらに、170℃でアニールした。

【0118】その後、実施例1と同様にドライエッチングを行ない、次いで、アッシングによってポリマーを除去した。その結果、未照射部の真下にあるSi基板の領域のみに、50nmごとに規則的な直径15nm深さ20nmの穴が2列出現していることが観察された。

【0119】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、均一な構造を有するとともに規則性のあるナノオーダーのパターンを、安価にかつ高度に位置制御して形成可能なパターン形成方法が提供される。また本発明によれば、均一な構造を有し規則性のあるナノオーダーのパターンの形成に好適に用いられるパターン形成材料が提供される。さらに本発明によれば、均一な構造を有するとともに規則性のあるナノオーダーのパターンを、安価にかつ高度に位置制御して形成可能な電子部品の製造方法が提供される。

【0120】本発明を用いることによって、10ギガビット/平方センチ以上の記録密度を有するハードディスク用磁気記録媒体、電気化学セル、太陽電池、光電変換素子、発光素子、ディスプレイ、光変調素子、誘起FET素子、キャパシタ、および精密フィルターなどを安価に製造することが可能となり、その工業的価値は絶大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかるナノパターン形成方法の一例を表わす工程断面図。

【図2】本発明にかかるナノパターン形成方法の他の例を表わす工程断面図。

【図3】本発明にかかるナノパターン形成方法の他の例を表わす工程断面図。

【図4】本発明にかかるナノパターン形成方法の他の例を表わす工程断面図。

【図5】本発明にかかるナノパターン形成方法の他の例を表わす工程断面図。

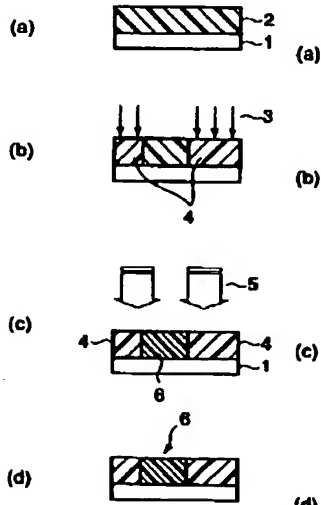
【符号の説明】

1, 11, 21, 31, 41…基板

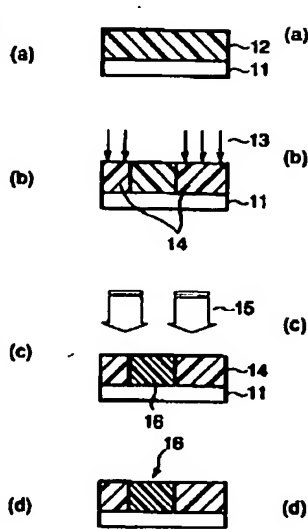
2, 12, 22, 32, 42...樹脂層  
 3, 13, 23, 33, 43...電子線  
 4, 14, 24, 34, 44...照射部

5, 15, 25, 35, 45...熱  
 6, 16, 26, 36, 46...未照射部

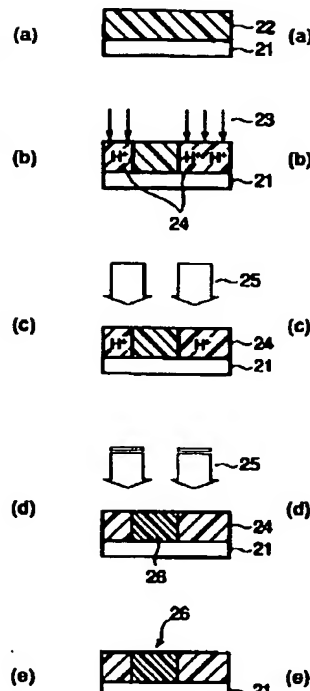
【図1】



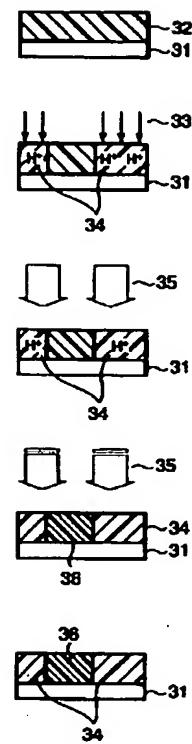
【図2】



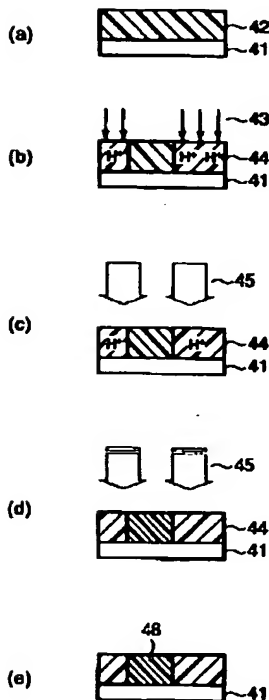
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 後河内 透

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

Fターム(参考) 2H025 AA02 AB13 AB14 AB16 AB17  
AC01 AC04 AC06 AC08 AD01  
AD03 BE00 BE10 BH04 CB14  
CB16 FA12 FA19  
2H096 AA27 AA28 BA20 EA02 FA01  
FA10 HA23